

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-275608

(43)Date of publication of application : 14.11.1988

(51)Int.Cl.

C08F 20/06

C08F 2/10

C08F 2/16

(21)Application number : 62-111192

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.05.1987

(72)Inventor : TANAKA KENJI
FUJIURA YOJI
SUMIYA TAKASHI

(54) MANUFACTURE OF WATER-ABSORPTIVE RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a water-absorptive resin excellent in absorbing power under pressure and diffusion rate, by polymerizing an aqueous solution or an aqueous dispersion of copolymerizable monomers comprising a (meth)acrylate, (meth) acrylic acid and a crosslinking agent in a specific method.

CONSTITUTION: An aqueous solution or an aqueous dispersion of copolymerizable monomers comprising an acrylate and/or a methacrylate (A), acrylic acid and/or methacrylic acid (B) and a crosslinking agent (C) as essential components is polymerized. The polymerization is started at 90° C or below, and the aqueous solution or the aqueous dispersion is strongly heated in a state of the degree of polymerization of 50% or less to complete the polymerization. It is necessary that the temperature of the heating to complete the polymerization is 100° C or above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

Japanese Publication for Unexamined Patent
Application No. 275608/1988
(Tokukaishou 63-275608)

A. Relevance of the Above-identified Document

This document has relevance to all of the claims of the present application.

B. Translation of the Relevant Passages of the Document

See the attached English Abstract.

[CLAIMS]

1. A method for producing water-absorbent resin, characterised in that:

polymerization is carried out for water solution or water dispersions of copolymerizable monomer including essential ingredients of:

(A) acrylic acid chloride and/or methacrylic acid chloride,

(B) acrylic acid and/or methacrylic acid, and

(C) cross linking agent,

forced heating is carried out after the polymerization is started under a temperature of 90°C or lower, during a phase in which rate of polymerization is 50% or less, so as to complete the polymerization.

2. The method for producing water-absorbent resin as set forth in claim 1, wherein the forced heating for completing the polymerization is carried out under a temperature of 100°C or higher.

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-275608

⑤Int.Cl.⁴C 08 F 20/06
2/10
2/16

識別記号

MLT
MBC
MBF

庁内整理番号

8620-4J
7224-4J
7224-4J

④公開 昭和63年(1988)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 吸水性樹脂の製造法

⑰特 願 昭62-111192

⑱出 願 昭62(1987)5月7日

⑲発明者 田 中 健 治 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲発明者 藤 浦 洋 二 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲発明者 住 谷 隆 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑲出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 系田 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造法

2. 特許請求の範囲

1. (A)アクリル酸塩および/またはメタクリル酸塩; (B)アクリル酸および/またはメタクリル酸ならびに (C)架橋剤を必須成分とする共重合性単量体の水溶液または水分散液を重合するにあたり、90℃以下で重合開始後、重合率50%以下の段階で強制加熱して重合を完結させることを特徴とする吸水性樹脂の製造法。

2. 強制加熱して重合を完結させる温度が100℃以上である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は吸水性樹脂の製造法に関する。

[従来の技術]

従来、アクリル酸の水溶性塩および/またはメタクリル酸の水溶性塩とアクリル酸および/また

はメタクリル酸と架橋剤とを水性媒体中で100～250℃で加熱して共重合させ、高吸水性ヒドロゲルを製造する方法がある(たとえば特開昭56-147809号公報)。

[発明が解決しようとする問題点]

しかし、このものは常圧下ではある程度の吸収能を有するものの、加圧下における吸収能が低く、かつ吸水時にママコを生じやすく拡散速度が低いという問題点がある。

[問題点を解決するための手段]

本発明者らは、加圧下における吸収能がすぐれ、かつ拡散速度もすぐれた吸水性樹脂の製造法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(A)アクリル酸塩および/またはメタクリル酸塩; (B)アクリル酸および/またはメタクリル酸ならびに (C)架橋剤を必須成分とする共重合性単量体の水溶液または水分散液を、重合するにあたり、90℃以下で重合開始後、重合率50%以下の段階で強制加熱して重合を完結させることを特徴とする吸水性樹脂の製造法である。

本発明において、(A)アクリル酸塩および／またはメタクリル酸塩〔(メタ)アクリル酸塩と略記。以下同様の記載を用いる。〕としては、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)、アンモニウム塩およびアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)およびこれらの二種以上があげられる。これらのうちで好ましいものは、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩、とくに好ましくは、ナトリウム塩およびカリウム塩である。

(C)架橋剤としては少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物(1)および少なくとも1個の重合性二重結合を有しかつ単量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物(2)があげられる。

化合物(1)の例としては下記のものあげられ

含有プレポリマー(上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる)など〕とヒドロキシル基含有モノマーとの反応によって得られるもの、たとえば上記ポリイソシアネートとヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ジまたはポリビニル化合物：

ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ポリオール類のジ- またはポリ- (メタ) アリルエーテル：

ポリオール類(アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など)のジ- またはポリ- (メタ) アリルエーテルたとえばポリエチレングリコールジアリルエーテル、アリル化デンプン、アリル化セルロース。

⑥ポリカルボン酸のジ- またはポリ- アリルエステル：

る。

①ビス(メタ)アクリルアミド：

N,N'-アルキレン(C₁~C₆)ビス(メタ)アクリルアミドたとえばN,N'-メチレンビスアクリルアミド。

②ポリオール類と不飽和モノまたはポリカルボン酸とのジまたはポリエステル：

ポリオール類(エチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールなど)のジ- またはトリ- (メタ)アクリル酸エステル；不飽和ポリエステル(上記ポリオール類とマレイン酸などの不飽和酸との反応によって得られる)；およびジ- またはトリ- (メタ)アクリル酸エステル〔ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる〕など。

③カルバミルエステル：

ポリイソシアネート〔トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびNCO基

ジアリルフタレート、ジアリルアジバートなど。

⑦不飽和モノ- またはポリ- カルボン酸とポリオールのモノ(メタ)アリルエーテルとのエステル：

ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの(メタ)アクリル酸エステルなど。

⑧アリロキシアルカン類：

テトラアリロキシエタンなど

化合物(2)の例としては(メタ)アクリル酸および／またはその他の共重合性単量体と反応性の基たとえばカルボキシル基、カルボン酸無水物基と反応性の基(ヒドロキシル基、エポキシ基、カチオン性基など)を含むエチレン性不飽和化合物があげられる。具体的には非イオン性基含有不飽和化合物たとえばヒドロキシル基含有不飽和化合物〔N-メチロール(メタ)アクリルアミドなど〕およびエポキシ基含有不飽和化合物〔グリシジル(メタ)アクリレートなど〕；ならびにカチオン性基含有不飽和化合物、たとえば4級アンモニウム塩基含有不飽和化合物〔N,N,N'-トリメチル-

N-(メタ)アクリロキシエチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-(メタ)アクリロキシエチルアンモニウムクロライドなど]、および3級アミノ基含有不飽和化合物[(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルなど]などがあげられる。

架橋剤のうちで好ましいものはビス(メタ)アクリルアミド、ポリオール類と不飽和モノカルボン酸とのジ-またはポリ-エステルおよびアリロキシアルカンであり、とくに好ましいものはN,N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびテトラアリロキシエタンである。

(メタ)アクリル酸塩および(メタ)アクリル酸とともに必要により他の共重合性水溶性単量体および非水溶性単量体を使用することができる。水溶性単量体としては他のカルボキシル基または塩形基を有する単量体[無水マレイン酸、イタコ

ン酸、マレイン酸ナトリウム塩、マレイン酸メチルアミン塩など]、スルホン酸塩基を有する単量体[スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スチレンスルホン酸メチルアミン塩、(メタ)アクリル酸スルホプロピルナトリウム塩、(メタ)アクリル酸スルホプロピルジエタノールアミン塩、ビニルスルホン酸ナトリウム塩など]、アミド基を有する単量体[(メタ)アクリルアミドなど]、リン酸モノエステル単量体などがあげられる。

非水溶性単量体としては、不飽和カルボン酸[(メタ)アクリル酸などのモノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸などのポリカルボン酸]のアルキル(C₁~10)エステル、芳香族ビニル炭化水素(スチレンなど)、脂肪族ビニル炭化水素(エチレン、プロピレン、ブテンなど)、不飽和ニトリル類(アクリロニトリルなど)があげられる。

これらのうち好ましいものは水溶性単量体であり、とくに好ましいものはカルボキシル基またはスルホン酸塩形基を有する単量体である。

(メタ)アクリル酸塩と(メタ)アクリル酸のモル比は通常95:5~20:80、好ましくは90:10~40:60である。(メタ)アクリル酸塩のモル比が20未満では樹脂の吸水能が低く、95を越えると、樹脂のpHが高すぎて安定性の面で問題がある。

架橋剤の量は全共重合性単量体の重量に基づいて、通常0.001~1%、好ましくは0.01~0.5%である。架橋剤の量が0.001%未満では得られた樹脂は、吸水時のゲル強度が小さくゾル状となる。一方、1%を越えると逆にゲル強度が過大となり吸水能が低下する。

(メタ)アクリル酸塩と(メタ)アクリル酸の合計量は全共重合性単量体の重量に基づいて通常70%以上、好ましくは80~100%である。この合計量が70%未満では加圧下の吸水能が低下する。

他の共重合性単量体の量は水溶性単量体の場合、全共重合性単量体の重量に基づいて通常30%以下、好ましくは20%以下である。非水溶性単量体の場合は通常20%以下、好ましくは10%以下である。

本発明において、吸水性樹脂を製造するに際し、水溶液または水分散液中の共重合性単量体の濃度は、重量基準で、通常10%以上、好ましくは25%以上、とくに好ましくは30~90%である。重合体の濃度が10%未満の場合には、生成樹脂の加圧下における吸収能および拡散速度が低いものになる。

水溶液または水分散液は共重合性単量体[(A)、(B)、(C)など]を水または水と水溶性有機溶剤(メタノール、エタノール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなど)の混合溶剤、好ましくは水に溶解または分散することにより得られる。

重合は通常のラジカル重合開始剤を用いて開始される。用いられる重合開始剤としてはアゾ化合物[アゾビスシアノ古草酸、アゾビスイソプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライドなど]、無機過酸化物(過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸リチウムなど)、有機過酸化物(過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、

クメンヒドロパーオキサイドなど)、レドックス触媒(アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化剤などの組合わせよりなるもの)があげられる。上記重合開始剤は2種以上併用してもよい。

重合開始剤の量は全共重合性単量体の重量に基づいて通常0.001~5%、好ましくは0.01~1%である。

重合は水溶液または水分散液を90℃以下、好ましくは10~50℃で重合開始させることが必要である。90℃以下で重合開始させることにより、始めから100℃以上で重合を行う場合に比べて加圧下の吸収能が低く、かつ拡散速度のおそい樹脂となる。

重合開始に当ってはとくに加温を必要としないが、選択した重合開始剤の種類によっては90℃以下の温度に加温して重合を開始させてもよい。重合開始後重合熱により温度が上昇するが、重合率

50%以下の段階での温度上昇は単量体濃度によって異なるが通常5~30℃である。

重合開始後、重合率50%以下、好ましくは5~40%の段階で強制加熱して重合を完結させることが必要である。

強制加熱を行わない場合は加圧下の吸収能が低く、かつ拡散速度のおそい樹脂となる。また重合率が50%を越えて強制加熱を行うと重合物はすでにゲル状となっており、強制加熱の操作が困難となる。また生成した樹脂の加圧下における吸収能および拡散速度が低いものになる。重合率は、冷却操作により強制的に重合を停止させた後、未重合単量体量を液体クロマトグラフィーなどでチェックすることにより求めることができる。加熱は通常100℃以上、好ましくは110~180℃で行われる。加熱が100℃未満では加圧下における吸収能および拡散速度の低い樹脂しか得られない。また重合完結後、更に乾燥工程が必要である。

重合率50%以下の段階まで予備重合し、その後強制加熱して重合を完結させる方法としては、た

例えば共重合性単量体と重合開始剤とをスタティックミキサーやスパイラル管などを通過させて予備重合した後に強制加熱されたドラムドライヤーや回転円盤上に延展して重合を完結させるとともに乾燥を行わせる方法があげられる。その他の方法としては、移動式ベルトやトレイ、バットなどに共重合性単量体と重合開始剤の混合液を延展して重合を開始させた後、重合率50%以下の段階で外部より強制加熱されたゾーンを通過させて重合を完結させるとともに乾燥を行わせる方法があげられる。また、重合率50%以下に予備重合した後に加熱媒質中に噴霧して重合を完結させる方法もある。

これらの予備重合の時間は通常重合開始より数秒以内であり、強制加熱して重合を完結させるまでの時間は数秒~数分である。乾燥工程はとくに必要としない。

得られた吸水性樹脂は20g/cm²の加圧下で自重の10倍以上の1%食塩水を吸収する能力をもつ。

なお、本発明において重合完結とは必ずしも重

合率100%を意味するものではなく、生成した樹脂中に通常許される範囲の単量体(2%以下)が残存していてもよい。

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の吸水性樹脂の1%食塩水の常圧下吸収能は通常のティーバック法に基づいて、測定した。一方、加圧下吸収能は面積が1cm²のナイロンメッシュ(250メッシュ)上に樹脂0.2gを均一に広げた後、上部より分銅を置いて20g/cm²の加圧状態とし、下部のナイロンメッシュ側より1%食塩水を連続的に接触させる。60分間吸収させた後に吸水ゲルの重量を測定し、下式で加圧下吸収能を求めた。

$$\text{加圧下吸収能 (g/g)} = (\text{吸水ゲルの重量}) \times 5 - 1$$

拡散速度は、樹脂2gを底面積100cm²のシャーレーの中に均一に広げ、上部中央から50mlの1%食塩水を10秒間で静注して、食塩水がすべて吸収されるまでの秒数を測定した。ママコを生成しや

すい樹脂程、吸収完了までに時間を要する。

なお、実施例中の部は重量部である。

実施例 1

アクリル酸カリウム 115部、アクリル酸25部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05部および2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド0.05部を水93部に添加し60%濃度の重合原液を調整した。この重合原液をスタティックミキサーを通過させて重合率31%まで予備重合した後、表面温度が130℃となる様に加熱したドラムドライヤー(回転数0.2rpm)上に延展し強制加熱して重合を完結させた。乾燥した固体共重合体をスクレーパーで連続的に掻き取り、水分3.2%の吸水性樹脂を得た。このものを32~145メッシュの粒度に粉碎し、常圧下および加圧下吸収能、拡散速度を測定した結果を第1表に示す。

実施例 2-7

実施例1において、予備重合の重合率、共重合性単量体の濃度および強制加熱する温度のいずれかを第1表に示す通りに変化させる以外は実施例

1と同様にして吸水性樹脂を得た。これらの樹脂の性能測定結果を第1表に併記した。

第 1 表 (1)

実 施 例		1	2	3	4
重 合 条 件	重 合 率 (%)	31	14	42	33
	濃 度 (%)	60	60	60	20
	加 熱 温 度 (℃)	130	130	130	130
吸 収 能 (g/g)	常 圧 下	58	55	61	51
	加 圧 下	33	30	24	27
拡 散 速 度 (秒)		5	8	13	11

第 1 表 (2)

実 施 例		5	6	7
重 合 条 件	重 合 率 (%)	30	32	29
	濃 度 (%)	40	60	60
	加 熱 温 度 (℃)	130	100	160
吸 収 能 (g/g)	常 圧 下	54	53	60
	加 圧 下	32	31	36
拡 散 速 度 (秒)		4	5	2

実施例 8

アクリル酸ナトリウム98部、アクリル酸25部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05部、過酸化水素0.01部およびアスコルビン酸0.005部を水185部に溶解して重合原液を調整した。この重合原液をトレイに延展して重合率36%まで予備重合した後、150℃のオープンに入れて強制加熱することにより水分2.2%の吸水性樹脂を得た。このものを32~145メッシュの粒度に粉碎し、性能を測定した結果を第2表に示す。

実施例 9~10

実施例8において、N,N'-メチレンビスアクリルアミドの量を0.02部または0.1部に変化させる以外は実施例8と同様にして吸水性樹脂を得た。これらの性能を第2表に示す

実施例 11

実施例8においてアクリル酸ナトリウム98部にかえて、アクリル酸ナトリウム85部およびスチレンスルホン酸ナトリウム28部を使用する以外は実施例8と同様にして吸水性樹脂を得た。このもの

の性能を第2表に示す。

実施例 12

実施例8においてN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.05部にかえて、トリメチロールプロパントリアクリレート0.1部を使用する以外は実施例8と同様にして吸水性樹脂を得た。このものの性能を第2表に示す。

比較例 1

実施例1と同じ重合原液をスタティックミキサーを通過させて重合率60%まで予備重合したところ重合物はすでにゲル状を呈しており、ドラムドライヤー上に延展することは困難であった。このものをトレイに取り出し、150℃のオープンに入れて強制加熱することにより吸水性樹脂を得た。このものの性能を第2表に示す。

比較例 2

実施例1と同じ重合原液を、実施例1と同じ条件で強制加熱したドラムドライヤー上に延展して、予備重合なしの吸水性樹脂を得た。このものの性能を第2表に示す。

比較例 3

実施例 1 と同じ重合原液を 60℃ に加温して重合させた。外部加熱なしに重合温度は 115℃ まで上昇し、大部分の水分が気化し重合が完結した。重合完結時の重合率は 98.2% であった。この吸水性樹脂の性能を第 2 表に示す。

第 2 表

吸水性樹脂	吸 収 能 (g/g)		拡散速度 (秒)
	常 圧 下	加 圧 下	
実施例 8	60	32	7
実施例 9	67	22	13
実施例 10	51	35	1
実施例 11	62	38	5
実施例 12	61	31	8
比較例 1	54	8	31
比較例 2	49	13	26
比較例 3	52	6	36

〔発明の効果〕

本発明により下記の効果をもつ吸水性樹脂を製造することができる。

能のすぐれたものが得られる。

(2) 被吸収液と接触してもママコを生成しない。

したがって拡散速度、吸収速度のすぐれた樹脂が得られる。

(3) 紙おむつなどの衛生材料に適用した場合、ドライタッチ性の向上、モレの低減などの効果があり、高品質のものが得られる。

(4) 重合、乾燥が数分という極めて短時間で完了し、製造コストの安価である。

上記効果を奏することから本発明により得られた樹脂は吸収性当材、衛生材料（子供用および大人用の紙おむつ、生理用ナプキン、衛生綿、包帯、失禁用パッド、母乳パッド、紙タオルなど）などの人体に接する用途：油中の水の分離剤、その他の脱水または乾燥剤；植物や土壌などの保水剤；ヘドロ凝固剤；内装建材に使用した結露防止剤などの産業用途に有用である。

(1) 加圧下における吸収能の高い樹脂を製造することができる。

紙おむつなどの衛生材料では赤ちゃんの体重がかかることから常圧下の吸収能よりも加圧下の吸収能が重要である。

従来のもの、たとえばアクリル酸の水溶性塩および／またはメタクリル酸の水溶性塩とアクリル酸および／またはメタクリル酸と架橋剤とを水性媒体中で 100～250℃ で加熱して共重合させる方法とか、アクリル酸の水溶性塩、アクリル酸および架橋剤を主成分とする共重合性単量体を水中で重合させ、しかる後に生成したゲル状物を乾燥して製造したものとか、アクリル酸カリウム塩と水混和性ジビニル化合物とをモノマー濃度 55～80% の水溶液として重合開始温度を 50～85℃ にして外部加熱することなく、重合熱により水分を気化させることにより製造したものでは加圧下における吸収能の高いものは得られなかった。

しかるに本発明によれば加圧下における吸収

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.